

Polyolefinic resin composition, useful for shaping general purpose objects, comprises olefinic resin, thermoelastomer and diester compound
Patent Assignee: DAIKYO KK

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2001279031	A	20011010	JP 2000134013	A	20000330	200217	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 2000134013 A (20000330)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2001279031	A		6	C08L-023/00	

Abstract:

JP 2001279031 A

NOVELTY A polyolefinic resin composition contains olefinic resin, thermoelastomer and diester compound. The compositions flexibility is controllable.

DETAILED DESCRIPTION A polyolefinic resin composition contains:

- (1) 100 pts. wt. of olefinic resin with melting temperature or softening temperature of up to 150degreesC,
- (2) 15-100 pts. wt. of thermoelastomer, and
- (3) 1-30 weight parts of ester compound of formula R(EO)_nO(O)CXC(O)O(EO)_mR(I).

X=2-12 C alkylene, aromatic or alicyclic dibasic acid residue;

R=optionally same or different each other 1-15 C alkyl;

E=2-4 C alkylene;

m=1-7;

n=0-7.

USE The composition is useful for all purpose applications.

ADVANTAGE The composition has improved flexibility, weather resistance, oil resistance, blocking property and shaping process-ability.

pp; 6 DwgNo 0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14305155

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-279031

(P2001-279031A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 L 23/00
C 08 K 3/00
3/24
5/10
C 08 L 23/04

識別記号

F I

C 08 L 23/00
C 08 K 3/00
3/24
5/10
C 08 L 23/04

テ-マ-ド(参考)

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-134013(P2000-134013)

(71)出願人 399048722

大興株式会社

東京都渋谷区恵比寿西1丁目19番地6号

UNパークビル4F

(22)出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(72)発明者 古賀 重宏

千葉県市原市若宮4丁目20番地8号

最終頁に続く

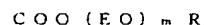
(54)【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

(57)【要約】

量部を配合してなるポリオレフィン樹脂組成物。

【課題】 オレフィン樹脂をベースにして、硬度 (JIS A) 60度以上の柔軟性を任意にコントロールが出来、耐候性、耐油性、耐ブロッキング性、成形加工性に優れた樹脂組成物を提供すること。

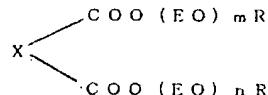
【解決手段】 融点及び又は軟化点が150℃以下のポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、熱可塑性エラストマー15～100重量部、一般化学式が次式で表わされる少なくとも分子中に一つのエーテル結合を有するエステル系化合物



(式中、Xは炭素数2～12のアルギリル基、R芳香族基、若しくは脂環式の二塩基酸残基を、Rは同一又は異なるてもよい炭素数1～15のアルキル基を、mは1～7の整数であり、nは0～7の整数である) 1～30重

【特許請求の範囲】

【請求項1】融点及び又は軟化点が150°C以下のオレフィン系樹脂100重量部に対して熱可塑性エラストマー15~100重量部、一般化学式が次式で示される分



(式中、Xは炭素数2~12のアルキレン基、芳香族基、若しくは脂環式の二塩基酸残基を、Rは同一又は異なるてもよい炭素数1~15のアルキル基を、Eは炭素数2~4のアルキレン基を夫々表わし、mは1~7の整数を、nは0~7の整数を表わす)

【請求項2】ポリオレフィン系樹脂が各種ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項1のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項3】熱可塑性エラストマーがスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体又はスチレン-イソブレン系ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項4】一般化学式が(1)で示されるエステル化合物が0.1~5.0重量%の過塩素酸塩を含むことを特徴とする請求項1のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項5】ポリオレフィン樹脂100重量部に対し、無機充填剤若しくは有機充填剤を最大200重量部まで配合してなる請求項1のポリオレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリオレフィン系樹脂、熱可塑性エラストマー及び分子中に少なくとも一つのエーテル基を有するエステル化合物よりなる柔軟性に富み、耐候性、耐油性、ブロッキング性、成形加工性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【002】

【従来の技術】 ポリオレフィン系樹脂は塩化ビニール樹脂のように任意に相溶する可塑剤がないため、その柔軟化、可焼化のためには鉱物オイルの添加、異種モノマーとの共重合、ゴム状物質の添加等が行われている。しかし鉱物オイル添加は大量に添加するとすぐ吹き出し現象を起こすので少量しか添加できず柔軟化、可焼化には不十分である。異種モノマーとの共重合法は大量生産型になるため小廻りが効かず、且つコストアップになる。ゴム状物質添加法は元来ポリオレフィン樹脂と大部分のゴム状物質とは相溶性が悪いため、柔軟化、可焼化には限界があり、軟質塩化ビニール組成物のような柔軟性は得られていない。又、熱可塑性エラストマー単独体では、ある程度の柔軟性、可焼性のあるものが得られるが耐候性、耐油性、ブロッキング性に問題があり、工業部品等の汎用分野に使用する場合多くの制約がある。

【003】

分子中に少なくとも一つのエーテル基を有するエステル化合物1~30重量部を配合してなるオレフィン系樹脂組成物。

(1)

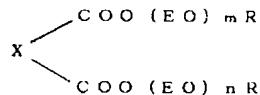
【本発明が解決しようとする課題】 オレフィン系樹脂をベースにして、硬度(JIS A)60度以上の柔軟性を任意にコントロールが出来、耐候性、耐油性、ブロッキング性、成形加工性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は検討の結果、融点及び又は軟化点が150°C以下のポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、熱可塑性エラストマー15~100重量部、一般化学式が次式で表わされる分子中に少なくとも一つのエーテル基を有するエステル化合物

【005】

【化1】



(式中、Xは炭素数2~12のアルキレン基、芳香族基、若しくは脂環式の二塩基酸残基を、Rは同一又は異なるてもよい炭素数1~15のアルキル基を、Eは炭素数2~4のアルキレン基を夫々表わし、mは1~7の整数であり、nは0~7の整数である) 1~30重量部よりなる樹脂組成物が硬度(JIS A)60度以上で任意にコントロールが出来、耐候性、耐油性、ブロッキング性、成形加工性に極めて優れていることを見出し本発明に至った。

【006】

【発明の実施の形態】 本発明に用いるポリオレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンタ-1、4-メチル-1-ペンタ-1、ヘキセン-1、オクテン-1等のα-オレフィンの結晶性単独重合体、これら2種以上のα-オレフィンの結晶性、低結晶性、若しくは非晶性ランダム共重合体、又は結晶性ブロック共重合体、非晶性エチレン-ブロピレン-非共役ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等でその融点及び又は軟化点が150°C以下のものである。

【007】融点及び又は軟化点が150°C以上のものは、熱可塑性エラストマー及びエステル系可塑剤と均一に混合・混練するのが困難である。即ち、大部分の非架橋熱可塑性エラストマーの軟化点は150°C以下であり、これに液状のエステル系可塑剤を吸収させて150

℃以上に加热すると水飴状になり取扱いが非常に困難となる。従って加工温度は150℃以下でなければならず、ベースとなるポリオレフィン系樹脂は融点若しくは軟化点が150℃以下でなければならない。ポリオレフィン樹脂の融点若しくは軟化点が150℃以上の場合、150℃以下の加工温度では融解せず加工ができない。その意味ではエチレン系樹脂が好んで用いられる。

【008】本発明に用いられる熱可塑性エラストマーとは、非架橋のポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、塩素化ポリエチレン、スチレンーブタジエン系ゴム、アクリルーブタジエン系ゴム、スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体、スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体、エチレンーブロピレン系ゴム、エチレンーブロピレンー共役ジエン系ゴム等ある程度エステル系可塑剤を吸収できるものをいう。特にエステル系可塑剤をよく吸収するスチレンーブタジエン系ゴム、スチレンーブタジエンースチレンプロック共重合体、スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体は好んで用いられる。

【009】これらの熱可塑性エラストマーはポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、15～100重量部添加することができる。15重量部以下では柔軟性の発現が不十分であり、100重量部以上では組成物の耐候性、耐油性、ブロッキング性等の品質が低下し、最終製品において実用性が問題となる。

【010】(1)式で示されるエステル化合物としては、モノ若しくはジブチルセロソルブフタレート、モノ若しくはジブチルセロソルブアジペート、モノ若しくはジエチルセロソルブフタレート、モノ若しくはジエチルセロソルブアジペート等が挙げられる。更に次に示す化合物とアジピン酸等の多官能の脂肪酸やフタル酸に代表される多官能の芳香族酸とのモノ、ジ、トリエステルを挙げることが出来る。勿論モノ、ジ、トリエステルとの混合物も含まれる。エチレングリコールモノオクチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘプチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノオクチルエーテル、ジブロピレングリコールモノブチルエーテル、ブチレングリコールモノブチルエーテル。添加量としては1～30重量部であり、1重量部以下ではその効果が小さく、30重量部以上では表面への吹き出し現象(ブリード現象)を起こし好ましくない。

【011】しかし、これらのエステル化合物に対し少量の過塩素酸塩を添加することによって更にブリード現象を押さえることが出来る。効果のある過塩素酸塩としては過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カ

リウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸テトラエチルアノイウム、過塩素酸テトラブロビルアンモイウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム等を挙げることが出来る。添加量は0.1～5.0重量%の範囲であり、0.1重量%以下ではその効果が小さく、5.0重量%以上ではベースレジンの熱安定性を損ない変色しやすくなる。

【012】上記組成物に加え、無機充填剤若しくは有機充填剤を最大200重量部まで添加することが出来る。即ちこれら充填剤の添加により、本エステル化合物の吹き出し現象を更に抑止することが出来ると共に、適量の添加は成形加工性、成形品の表面性を改善し且つコストダウンに貢献する。

【013】本組成物における無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、カオリン、クレー、ベントナイト、パーライト、珪藻土、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化珪素、二酸化チタン、ガラス纖維、炭素纖維等が挙げられる。有機充填剤としては木粉、パルプ、骨粉、澱粉、穀物粉、故紙、各種纖維等が挙げられる。

【014】添加量としては200重量部以内であり、200重量部以上の添加は品質の低下、特に最終製品の表面性を損なうので好ましくない。

【015】本発明の組成物にあっては、通常、ポリオレフィン樹脂や熱可塑性エラストマーに添加される酸化防止剤、光安定剤、造核剤、滑剤、帶電防止剤、防暴剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、顔料、金属石鹼等の分散剤若しくは中和剤等を本発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

【016】本発明の樹脂組成物は、更に前述の添加剤を所定量添加して、通常の混合装置たとえばヘンシェルミキサー(商品名)、スーパーミキサー、リボンブレンダー、パンパリー-ミキサー、等を用いて混合し、直接又は造粒してから射出成型法、押出し成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法により目的とする成形品の製造に供される。前記造粒は、通常の単軸押出機、2軸押出機、多軸押出機、又は加熱ロール+シートカッター等で行われる。加工温度は150℃以下であり好ましくは90～130℃である。

【017】

【実施例1、2】

【比較例1、2】低密度ポリエチレン(三井日石製F102、融点120℃、ビカット軟化点103℃)100重量部に対し、ジブチルセロソルブフタレート(当榮ケミカル社製サンコール0882-0)10重量部、スチレンーイソブレンースチレンプロック共重合体(JSR製TR1600)を夫々10, 20, 80, 120重量部を計量後8インチロールで温度110℃、5分間混練し約0.5mmのシートを取出した。得られたシートの目視による表面観察後、熱プレス(125℃)にて1m

m厚のシートにした。このシートを用いて耐油性、耐候性、硬度、ブリード現象を測定した。結果を表1に示す。

【018】(ロールシート表面性の評価)

8インチロールより取出したシートの表面状態を目視観察

表面平滑；○、多少凹凸あり；△、粗面；×

【019】(耐油性の評価) JISK6301準拠、3号オイル使用、50℃、7時間浸漬後膨潤度測定

【020】(耐候性の評価) JISK6266準拠、サンシャインウェザローメーター500時間照射後、目視観察

変色、亀裂、ひび割れなし；○

変色、亀裂、ひび割れ何れかの痕跡あり；△

変色、亀裂、ひび割れ何れかあり；×

【021】(吹き出し現象、ブリード現象の評価) 50℃オーブンに24時間放置後目視観察

吹き出しなし；○、痕跡あり；△、吹き出しあり；×

【022】(硬さの評価) JISK6301準拠、25℃、24時間放置後、JISA型硬度計使用

【023】

【実施例3、4、5】

【比較例3、4】低密度ポリエチレン(三井日石製F102)100重量部に対しスチレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(JSR製TR2000)60重量部、ジブチルセロソルブアジペート(当榮ケミカル社製サンコール0862-0)を夫々0.5、1.0、10、30、50重量部を添加・混合し実施例1、2と同様の方法で試料調整及び測定を行った。結果を表2に示す

【024】

【実施例6、7】

【比較例5】低密度ポリエチレン(三井日石製F10

2) 100重量部に対しスチレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(JSR製TR2000)60重量部及び過塩素酸リチウム1.5重量%添加したジブチルセロソルブアジペート(当榮ケミカル社製サンコール0862)を各々10、30、50重量部を添加・混合し、実施例1、2と同様の方法で試料調製及び測定を行った。結果を表3に示す。

【025】

【比較例6】ポリプロピレン(チッソ社製F1088、融点170℃、ビカット軟化点153℃)100重量部に対し、スチレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体(JSR社製TR1600)60重量部、ジブチルセロソルブアジペート10重量部を添加・混合し150℃に加熱した8インチロールに投入したがポリプロピレンのみは未溶融で均一分散は出来なかった。更にロール温度を170℃に上げたが、均一に融解したものの、水飴状になりロールに粘着してシートは取れなかった。結果を表4に示す

【026】

【実施例8】低密度ポリエチレン(三井日石製F102)100重量部に対し、ジブチルセロソルブアジペート10重量部、ポリブタジエン(JSR製BR01)を60重量部を添加・混合し実施例1、2と同様の方法で試料調整及び測定を行った。結果を表4に示す。

【027】

【実施例9】

【比較例7】実施例7の配合処方に更に炭酸カルシウム(日東粉化社製SL1000)を各々150重量部、250重量部を添加・混合し実施例1、2と同様の方法で試料調製及び物性測定を行った。結果を表4に示す

【028】

【表1】

実施例1、2 比較例1、2

配合処方	融点(軟化点)	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2
低密度ポリエチレン	120(103)℃	100	100	100	100
スチレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体		10	20	80	200
ジブチルセロソルブアジペート		10	10	10	10
品質評価	測定法				
シート製膜性、シート表面状態	目視観察	○	○	○	×
耐油性	JISK6301	5	10	20	55
耐候性	JISK6266	○	○	○	×
吹き出し現象(ブリード現象)	目視観察	△	○	○	○
硬度	JISK6301(A)	95以上	90	71	40

【029】

【表2】

実施例3, 4, 5 比較例3, 4

	融点(軟化点)	比較例3	実施例3	実施例4	実施例5	比較例4
低密度ポリエチレン	120(103)°C	100	100	100	100	100
スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体		60	60	60	60	60
ジブチルセロソルフアシヘート		0.5	2	10	30	50
品質評価	測定法					
シート製膜性、シート表面状態	目視観察	○	○	○	○	○
耐油性	JISK6301	15	20	10	~0	-10
耐候性	JISK6266	○	○	○	○	×
吹き出し現象(ブリード現象)	目視観察	○	○	○	△	×
硬度	JISK6301(A)	95以上	91	84	63	40

【030】

【表3】

実施例6, 7 比較例5

配合処方	融点(軟化点)	実施例6	実施例7	比較例5
低密度ポリエチレン	120(103)°C	100	100	100
スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体		60	60	60
過塩素酸リチウム1.5%含有DBSA		10	30	50
品質評価	測定法			
シート製膜性、シート表面状態	目視観察	○	○	○
耐油性	JISK6301	15	5	-10
耐候性	JISK6266	○	○	×
吹き出し現象(ブリード現象)	目視観察	○	○	×
硬度	JISK6301(A)	85	66	39

【031】

【表4】

実施例8, 9 比較例6, 7

配合処方	融点(軟化点)	比較例6	実施例8	実施例9	比較例7
高密度ポリエチレン	135(128)°C		100	100	100
ポリブロピレン	170(153)	100			
スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体		60			
ポリブタジエン			60	60	60
ジブチルセロソルフアシヘート(DBSA)		10	10	10	10
炭酸カルシウム				150	250
品質評価	測定法				
シート製膜性、シート表面状態	目視観察	×	○	○	×
耐油性	JISK6301	-	20	15	15
耐候性	JISK6266	-	○	○	○
吹き出し現象(ブリード現象)	目視観察	-	○	○	○
硬度	JISK6301(A)	-	84	90	93

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 8 L 53/02

101/00

識別記号

F I

C 0 8 L 53/02

101/00

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 AB013 AB043 AC03X AC06X
AC07X AC09X AH003 BB03W
BB06W BB07W BB11W BB15W
BB15X BB17W BB24X BC05X
BP01X DA018 DE138 DE148
DE196 DE238 DG048 DJ008
DJ018 DJ038 DJ048 DJ058
DL008 EH046 EH056 FA048
FD018